云 南 植 物 研 究 1987；9（2）：217—221
Acta Botanica Yunnanica

心不甘中甾体皂甙元的分离和结构鉴定（2）

杨仁洲[a) 朱小琪[b) 寸富兰[c) 陈昆昌[d)

（中国科学院昆明植物研究所，昆明）

摘要 自心不甘（*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer）根的醋酸乙酯萃取物经硅胶柱层析分离除可得到1β、2β、3β、4β、5β、7α-hexahydroxyspirost-25(27)-en-6-one外，还得到7个游离的甾体皂甙元A—G，其中A及B分别为3-epiruscogenin及3-epi-neoruscogenin，F为$\triangle^{25(27)}$-pentrogenin(6)、C、D和E系新化合物，经IR、MS、^{1}H NMR及^{13}C NMR谱鉴定分别推定为ranmogenin A(3)、B(4)和C(5)（兰茂甙元甲、乙和丙）。

关键词 橙花开口箭；新甾体皂甙元

前二报[1，2]我们报告了从心不甘（*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer）根中分离和鉴定了5个甾体化合物。本文报告其醋酸乙酯萃取部份游离的甾体皂甙元的分离和结构鉴定。

心不甘根的醋酸乙酯萃取部份经硅胶柱层析分离除可得到1β、2β、3β、4β、5β、7α-hexahydroxyspirost-25(27)-en-6-one外，还得到了7个游离的甾体皂甙元A—G，其中A及B经鉴定分别为3-epiruscogenin（1）及3-epi-neoruscogenin（2），F为$\triangle^{25(27)}$-pentrogenin(6)（将另报发表）。C、D和E系新化合物。另一成份G量甚微未能鉴定。

化合物C 无色片晶，$C_{27}H_{42}O_6$（$M^+=462$），mp 298—300°C，其IR示其$\triangle^{25(27)}$-螺甾环〔ν_{max}^{nujol} cm^{-1}：970，948，918，880；875（>C=CH$_2$)〕。C经醋酐-吡啶乙酰化可得到三乙酸酯衍生物，无色粒晶，mp 253—258°C，$C_{33}H_{48}O_9$（M^+=588）。比较C与kitigenin（7）的^{13}C NMR谱[3]，两者间的差异仅在F环上，即C其$\triangle^{25(27)}$-结构，kitigenin为25R-结构，因此推定C（ranmogenin A，兰茂甙元A——为纪念《滇南本草》著者命名）结构如（3）示。

化合物D 无色片晶，$C_{27}H_{42}O_6$（$M^+=462$），mp 300—303°C，其IR示其$\triangle^{25(27)}$-螺甾环〔ν_{max}^{nujol} cm^{-1}：975，951，920，890；874（>C=CH$_2$)〕。在^{1}H NMR谱中(in C_5D_5N，TMS，δ）其19-Me的化学位移与C(3）相同，表明两者的19—Me附近均具有1β、5β-OH[1)]。D经醋酐-吡啶乙酰化后产物经硅胶柱层析分离得到其二乙酸酯和三

1986-04-25收稿

a）已调中国科学院华南植物研究所。b）已调中国科学院昆明分院。c）云南省曲靖地区药检所。d）已调昆明医学院第一附属医院。

1）有关资料待发表

乙酸酯，多种溶剂系统均未能使之结晶。其二乙酸酯的^{1}H NMR谱示1β-OH未被乙酰化〔δ4.56 (1H, br、s, 1-H_{α}), 1.58 (3H, s, 19—Me), in C_5D_5N〕，另两个酯基同碳H〔δ5.44 (1H, t, J=2Hz), 589 (1H, d, J=2Hz)〕表明这两个OH取竖键构型，即可能为2α、3β-或3β、4α-OH。由化合物C和D的MS谱，两者均有m/e 387的碎片峰，证明两者均具有4-OH及5β-OH邻二羟基的结构（见图2）。在C的MS谱中，m/e 387为基峰，而m/e 137 ($C_9H_{13}O^+$) 相对丰度为83%，两峰强度接近；在D的MS谱中，基峰为m/e 137，而m/e 387的碎片峰的相对丰度仅为14%，强度相差甚远，表明两者的4-OH的构型不同。据以上分析，化合物D (ranmogenin B) 的结构如(4)示。

化合物E 无色结晶，$C_{27}H_{42}O_6$ (M^+=462)，mp 288—292°C。其^{1}H NMR谱

图2 兰茂甙元A和B的质谱碎片

Fig. 2 The fragments of ranmogenin A and B

示具有1β、3β、5β、6β-OH〔δ 1.90 (3H, s, 19-Me), 4.22 (1H, br. t, J = 3Hz, 3-Hα), 4.56 (1H, br. s, 1-Hα), 4.85〔(1H, br. t, J = 3Hz, 6-Hα), in C_5D_5N〕。其^{13}C NMR谱与C (ranmogenin A, 3) 比较，C_7，C_8及C_{10}化学位移分别由28.5、35.1和45.7ppm (C)移至36.0、30.0和40.0ppm(E)，也证实了6β-OH存在。因此，推定化合物E (ranmogenin C) 的结构如（5）示。

实　　验

各化合物的熔点均在微量熔点仪上测定（未校正）。IR用IR-450型仪测定。^1H NMR谱用$CDCl_3$或C_5D_5N为溶剂，TMS为内标，WH-90型仪测定。^{13}C NMR谱用C_5D_5N为溶剂，TMS内标，22.63 MHz下测定。MS谱用Finnigan-4510型仪测定，20ev电子轰击电离源。

1.分离　前报[2]根粉甲醇提取液减压浓缩后醋酸乙酯萃取，此醋酸乙酯部份经硅胶柱层析，以氯仿、氯仿-甲醇洗脱，依次得到化合物A—G及1β、2β、3β、4β、5β、7α-hexahydroxyspirost-25(27)-en-6-one，其中化合物A及B分别为3-peiruscogenin (1)及3-epi-neoruscogenin (2)，F与前报[2]总甙元中分离的F相同（见另报）。

2.化合物C　无色片晶，mp 298—300°C，$C_{27}H_{42}O_6$，IR ν_{max}^{nujol} cm^{-1}：970, 948, 918, 888, 875。^1H NMR (C_5D_5N, TMS, δ)：0.89 (3H, s, 18-Me), 1.10 (3H, d, J = 6.5Hz, 21-Me), 1.60 (3H, s, 19-Me), 4.04 (1H, d, J = 12 Hz, 26-He), 4.28 (2H, m), 4.50 (1H, d, J = 12, 26-Ha), 4.80 (2H, bs, $C=CH_2$)。MS m/e：462 (M^+), 426 (M^+-2H_2O), 411 ($426-CH_3$), 387〔基峰，$M^+-(C_1-C_3)-H$〕，369 ($387-H_2O$), 358 (387-CHO), 137 ($C_9H_{13}O^+$, 83%)。^{13}C NMR数据如下（按碳序排列）：73.8, 33.4, 71.2, 68.0, 78.4, 30.4, 28.5, 35.1, 45.4, 45.7, 21.5, 40.1, 40.7, 56.3, 32.3, 81.5, 63.1, 16.6, 13.9, 41.9, 15.0, 109.7, 29.0, 33.2, 144.4, 65.1, 108.7。

C经醋酐-吡啶常法乙酰化，产物自甲醇中得粒晶，$C_{33}H_{48}O_9$ (M^+ = 588)，mp 253—258°C。^1H NMR ($CDCl_3$, TMS, δ)：0.79 (3H, s, 18-Me), 0.97 (3H, d, J = 6.5Hz, 21-Me), 1.16 (3H, s, 19-Me), 2.11 (9H, s, 3×OAc), 3.47 (1H, D_2O交换后消失，5β-OH), 3.85 (1H, br. d, J = 12Hz, 26-He), 4.30 (1H, br. d, J = 12Hz, 26-Ha), 4.42 (1H, m, 16-H_α), 4.77 (2H, br. s, $C=CH_2$), 5.22 (1H, br. s, $W_{1/2}$ = 5, 3-H_α), 5.47 (2H, br. s, $W_{1/2}$ = 4, 1-Hα和4-H_α)。MS m/e：588 (M^+), 137 (基峰)。

3.化合物D　无色片晶，mp 300—303°C，$C_{27}H_{42}O_6$，IR ν_{max}^{nujol} cm^{-1}：975, 951, 920, 890; 874。^1H NMR (C_5D_5N, TMS, δ)：0.87 (3H, s, 18-Me), 1.09 (3H, d, J = 6.5Hz, 21-Me), 1.60 (3H, s, 19-Me), 4.04 (1H, d, J = 11.2 Hz, 26-He), 4.10 (1H, br. s, 3-H_α), 4.30 (1H, m, 16-H_α), 4.50 (1H, d, J = 11.2 Hz, 26-Ha), 4.58, 4.65 (各1H, br·s, 1-H_α和4-H_β), 4.82 (2H, br·s, $C=CH_2$)。MS m/e：462 (M^+), 426 (M^+-2H_2O), 387〔$M^+-(C_1-C_3)-H$, 14%〕，

358 (387-CHO), 137 (基峰) 。

D经醋酐-吡啶乙酰化，产物经硅胶柱层析分离，石油醚-丙酮洗脱得到三乙酸酯及二乙酸酯，但均未能使之结晶。

三乙酸酯，$C_{33}H_{48}O_9$，MS m/e: 588 (M^+)，137 (基峰)。^{1}H NMR (C_5D_5N, TMS, δ): 0.81 (3H, s, 18-Me), 1.08 (3H, d, J =6.5Hz, 21-Me), 1.25 (3H, s, 19-Me), 2.01, 2.14, 2.22 (各3H, s, 3 ×OAc), 4.03 (1H, d, J = 12Hz, 26-He), 4.49 (1H, d, J =12Hz, 26-Ha), 4.56 (1H, m, 16-H_α), 4.81 (2H, br•s, C=CH_2), 5.50(1H, br•t, J =2Hz, 3-H_α), 5.83 (1H, br.s, 1-H_α), 5.90 (1H, d, J =2Hz, 4-H_β)。

二乙酸酯 ^{1}H NMR (C_5D_5N, TMS, δ): 0.85 (3H, s, 18-Me), 1.09 (3H, d, J =6.5Hz, 21-Me), 1.58 (3H, s, 19-Me), 2.02, 2.03 (各3H, s, 2 × OAc), 4.04 (1H, d, J =12Hz, 26-He), 4.50 (1H, d, J =12Hz, 26-Ha), 4.56 (1H, br.s, 1-H_α), 4.58 (1H, m, 16-H_α), 4.81 (2H, br•s, C=CH_2), 5.44 (1H, br.t, J =2Hz, 3-H_α), 5.89 (1H, d, J =2Hz, 4-H_β)。

4.化合物E 无色结晶，$C_{27}H_{42}O_6$，MS m/e: 462 (M^+)，137 (基峰)；mp 288—292°C ^{1}H NMR (C_5D_5N, TMS, δ): 0.87 (3H, s, 19-Me), 1.11 (3H, d, J =6.5Hz, 21-Me), 1.90 (3H, s, 19-Me), 4.03 (1H, d, J =12.3Hz, 26-He), 4.22 (1H, br.t, J =3Hz, 3-H_α), 4.50 (1H, d, J =12.3Hz, 26-Ha), 4.56 (1H, br.s, 1-H_α), 4.60 (1H, m, 16-H_α), 4.80 (2H, br.s, C=CH_2), 4.85 (1H, br.t, J =3Hz, 6-H_α)。其^{13}C NMR数据如下（按碳序排列）：74.7, 35.0, 68.1, 30.0, 77.9, 71.9, 36.0, 30.0, 45.6, 40.0, 21.7, 39.2, 40.7, 56.3, 32.2, 81.5, 63.0, 16.6, 13.9, 41.9, 15.0, 109.4, 29.0, 33.2, 144.4, 65.1, 108.7。

参 考 文 献

1 杨仁洲，朱小琪，寸富兰等. 云南植物研究 1983; 5:229—230

2 杨仁洲，陈昆昌，寸富兰等. 云南植物研究 1984; 6:229—233

3 Tori K, Seo S, Terui Y et al. *Tetr Lett* 1981; 22:2405—2408

ISOLATION AND STRUCTURAL ELUCIDATION OF SPIROSTANE SAPOGENINS FROM TUPISTRA AURANTIACA (2)

Yang Renzhou*), Zhu Xiaoqi, Cun Fulan, Cheng Kunchang

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

Abstract Seven free spirostane sapogenins (A—G) and 1β、2β、3β、4β、5β、7α-hexahydroxyspirost-25 (27)-en-6- one were isolated by column chromatography from the acetyl acetate extract of the root of *Tupistra aurantiaca* Wall et Backer. Two of them were identified as 3-epiruscogenin (1) and 3- epi- neoruscogenin (2) respectively. Compound C, D and E are new compounds, they were named as ranmogenin A, B and C. Their structures have been suggested as (3), (4) and (5) respectively, based on analyses using IR、MS、^{1}H NMR and ^{13}C NMR.

Key words *Tupistra aurantiaca*; New steroidal sapogenins; Ranmogenin A—D.

---

*) has been transferred to South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou, China.